



Synthesis and Structures of Cycloarylenes as Finite Nanocarbon Molecules

著者	松野 太輔
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第16004号
URL	http://hdl.handle.net/10097/58846

博士論文

**Synthesis and Structures of Cycloarylenes as
Finite Nanocarbon Molecules**

(有限ナノカーボン分子としてのシクロアリーレン類の合成と構造)

Taisuke Matsuno

松野 太輔

2014

平成 26 年

Table of Contents

Chapter 1. Introduction: Finite Nanocarbon Molecules

- 1.1. Nanocarbons
- 1.2. Carbon Nanotubes and Finite Carbon Nanotube Molecules
- 1.3. Graphenes and Finite Graphene Molecules
- 1.4. References

Chapter 2. π -Lengthened Finite Single-Wall Carbon Nanotube Molecules

- 2.1. Introduction: π -Lengthened Finite SWNT molecules
- 2.2. Synthesis of [4]CA_{2,8}
- 2.3. Isolation and Characterization of [4]CA_{2,8}
- 2.4. Optimization of the Conditions for Synthesis of 6,12-Hexyl [4]CA_{2,8}
- 2.5. Atropisomerism and Conjugation between Arylene Units
- 2.6. X-ray Crystallographic Analysis of 6,12-TIPSe [4]CA_{2,8}
- 2.7. Construction of π -Lengthened Molecular Peapods
- 2.8. Conclusion
- 2.9. Experimental Section
- 2.10. References

Chapter 3. Geometric Measures for Finite Single-Wall Carbon Nanotube Molecules

- 3.1. Introduction: Geometric Description of Carbon Nanotubes
- 3.2. Background: Emergence of Finite Carbon Nanotube “Molecules”
- 3.3. Extension of Geometric Description to Finite Nanotube Molecules
- 3.4. Typical Examples
- 3.5. Web-Based Applet
- 3.6. Considerations for the Applications of Geometric Measures
- 3.7. Conclusion
- 3.8. Mathematical Operations to Obtain Geometric Descriptors for Finite SWNTs
- 3.9. References

Chapter 4. A Finite Defective Graphene Molecule and Its Illusory Molecular Structure

- 4.1. Introduction: Di-vacancy on Graphene Surface
- 4.2. Synthesis of Cyclobis[4]helicene
- 4.3. Structural Analysis of Cyclobis[4]helicene
- 4.4. Illusory Molecular Structure: Molecular “Penrose Stairs”
- 4.5. Dynamic Behaviors in Solution Phase: Self-Aggregation and Easy Epimerization
- 4.6. Conclusion
- 4.7. Experimental Section
- 4.8. References

Chapter 5. Summary and Outlook

Chapter 1. Introduction: Finite Nanocarbon Molecules

カーボンナノチューブ (CNT), グラフェンなどのナノカーボンは, sp^2 炭素からなる剛直な構造体である. 20 世紀後半から相次いで発見されて以来, 材料科学者や物理学者, 数学者の興味を引きつけてきた. その π 電子豊富な分子構造は構造有機化学の観点からも興味深い研究対象であるが, CNT やグラフェンは「化学種」, すなわち複雑な構造をもつ分離不可能な混合物であり, 純粋な化学構造をもつ「分子性物質」として取り扱えないためにその構造化学は現在に至るまで未開拓であった. ナノカーボンの特徴的な分子構造をもち, かつ分子性物質として扱い得る「有限ナノカーボン分子」の化学合成はナノカーボンの構造化学を理解する上で有効な手段である. CNT の構造的特徴を有する「有限長 CNT 分子」は現在までにいくつかの例が報告されており, 特にごく最近ではフェニレンを輪状に連ねたシクロパラフェニレン (CPP) の合成が相次いで報告され, その構造や物性の解析が進んでいる. しかしながら CPP には, フェニレン部位の自由回転により一定の筒状構造が保たれないという構造的瑕疵があった. 比較的大きな芳香環からなるシクロアリーレンにおいて構築単位の回転が妨げられ, 一定の筒状構造の構築が可能なことを示したのが [4]シクロクリセニレン ([4]CC) であった. 一方グラフェンの構造的特徴を有する「有限グラフェン分子」としては, 巨大な多環式芳香族炭化水素が比較的古くから検討されてきた. 最近になって, 構造欠陥部位やジグザグ末端などの特異な電子構造・分子構造に着目した研究が展開されつつある. 本博士論文では, 芳香環を環状に連結したシクロアリーレンを有限ナノカーボン分子と捉え, その構造化学研究を展開した (Figure 1).

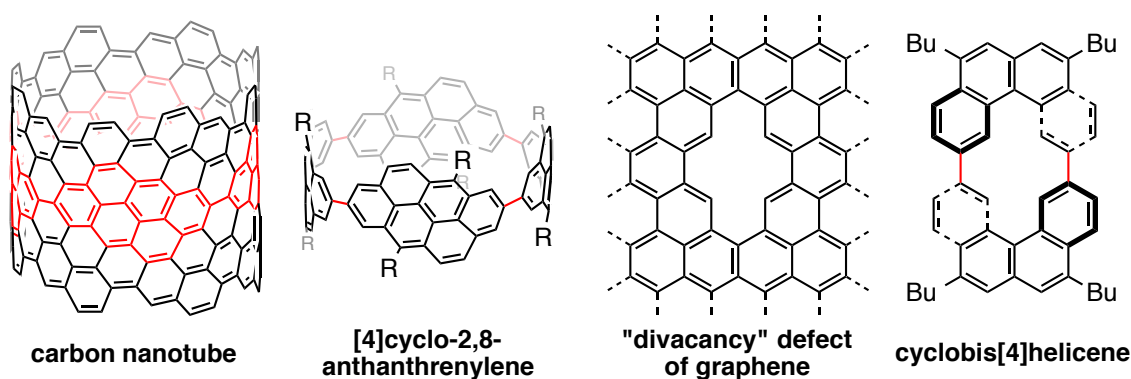


Figure 1. Cycloarylenes as finite nanocarbon molecules.

Chapter 2. π -Lengthened Finite Single-Wall Carbon Nanotube Molecules

第2章では、 π 系を伸長した新たな有限長 CNT 分子である[4]シクロ-2,8-アントラントレニレン ([4]CA_{2,8}) の合成と構造解析を行った。CNT の重要な構造的特徴の一つは直径に比して非常に長い筒状構造であるが、第1章で紹介した従来の有限長 CNT 分子はいずれも短いベルト状構造の構築に留まっていた。そこで本章では次なる展開として、有限長 CNT 分子のチューブ長の伸長を目指した。 π 系伸長有限長 CNT 分子の分子設計にあたっては、大量生産されている赤色顔料、pigment red 168 に着目した。Pigment red 168 は、クリセンよりも大きな sp²炭素骨格を既に有しており、数段階の官能基変換によって短工程での伸長型有限長 CNT 分子の合成が可能となる。顔料から高効率に合成したジボリルアントラントレンを用い、白金四角錯体を經由する環化反応によって[4]CA_{2,8}を合成した (Figure 2a)。置換基としては、柔軟なヘキシル基をもつものと、嵩高く剛直なトリイソプロピルシリル (TIPS) エチニル基をもつものの導入を行った。ヘキシル体は (12,8)らせん型・(11,9)らせん型・(10,10)アームチェア型カーボンナノチューブの骨格をもつ合計6種類の回転異性体混合物として得られた (Figure 2b)。室温下アントラントレン環の回転による異性化は進行せず、有限長 CNT 分子として重要な、一定の筒状構造を維持するという特徴をもつことが示された。一方で TIPS エチニル体においては立体障害の活用によって (12,8)らせん型回転異性体選択的な合成を達成した。続いて、 π 系の伸長が構築単位の回転障壁に及ぼす影響を解析した。[4]CC と比較すると、 π 系の伸長によってより強固に一定の筒状構造を保つことを見出した。その詳細な解析によって、この高い回転障壁がエンタルピー障壁ではなくエントロピー障壁に由来することを明らかにし、その原因を考察した。さらに、TIPS エチニル体は X 線結晶構造解析によりその円筒状の分子構造を明らかにした (Figure 2c)。また、単一の鏡像異性体がカラム構造をなし、そのカラムが層状に整列した、特異なパッキング構造を明らかにした。これはらせん型 CNT の π - π 相互作用に関する重要な知見である (Figure 2d)。

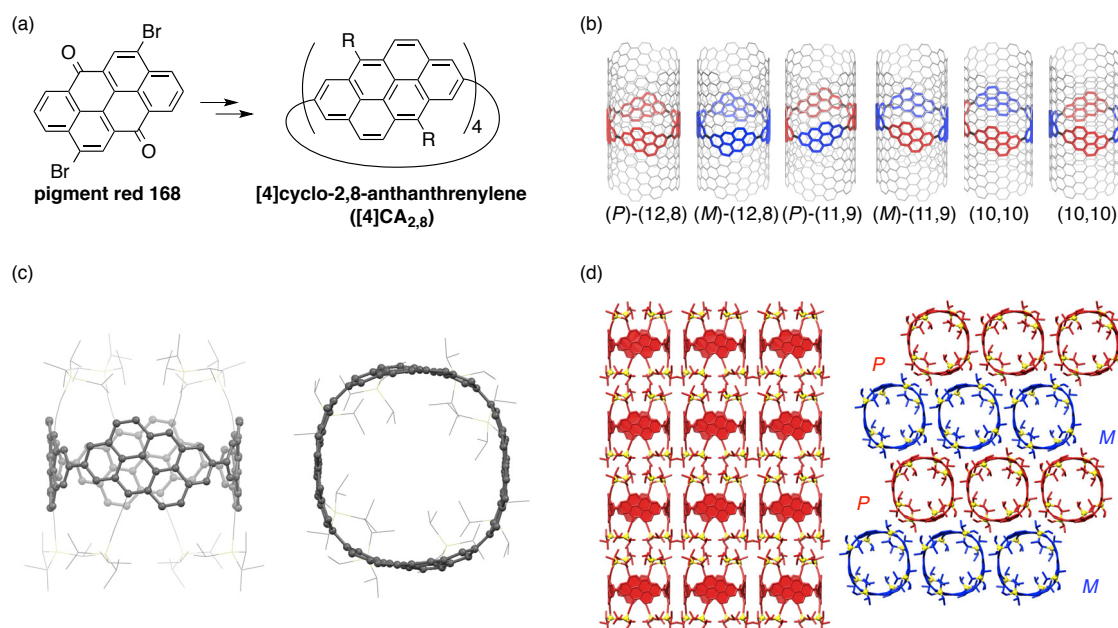


Figure 2. [4]Cyclo-2,8-anthanthrenylene ([4]CA_{2.8}). (a) Synthesis of [4]CA_{2.8}. (b) Possible atropisomers and corresponding chiral index of [4]CA_{2.8}. (c) Molecular structure of 6,12-TIPSe [4]CA_{2.8}. (d) Packing structure of 6,12-TIPSe [4]CA_{2.8}.

Chapter 3. Geometric Measures for Finite Single-Wall Carbon Nanotube Molecules

第3章では、これまでに適切な表現方法がなかった有限長 CNT 分子の長さ・構造の指標を考案した。一般に CNT の構造は「カイラル指数」と呼ばれる一組の整数 (n, m) により一義的に示される。CNT の幾何学的構造を示す多くの指標（チューブの円周 L ，直径 d_t など）がこの整数を用いて表されるが，有限の「長さ」を示す指標は存在しなかった。第2章の伸長型有限長 CNT 分子と以前の短い有限長 CNT 分子の長さの幾何学的指標による比較は不可能だった。そこで，長さを示す幾何学的指標，Length index t_f ，および構造（原子数・結合数）の完全さ（充填率）を示す指標である原子充填指標 F_a ，結合充填指標 F_b を定義した。提案した t_f はカイラル指数 (n, m) と両末端炭素原子の座標情報 $[(a_1, a_2) \text{ と } (b_1, b_2)]$ を用いて $t_f = \{\sqrt{3}|m(\alpha_1 - \beta_1) - n(\alpha_2 - \beta_2)|\} / (2\sqrt{n^2 + nm + m^2})$ により得られる (Figure 3)。 t_f を用いることで，異なる構造をもつ有限長 CNT 分子の長さを定量比較することが可能となり，[4]CC から [4]CA へと伸長した場合，最大2倍となる伸長を達成したことを示した。今後，これらの指標が有限長 CNT 分子の構造化学の発展・深化の基盤として寄与することを期待している。

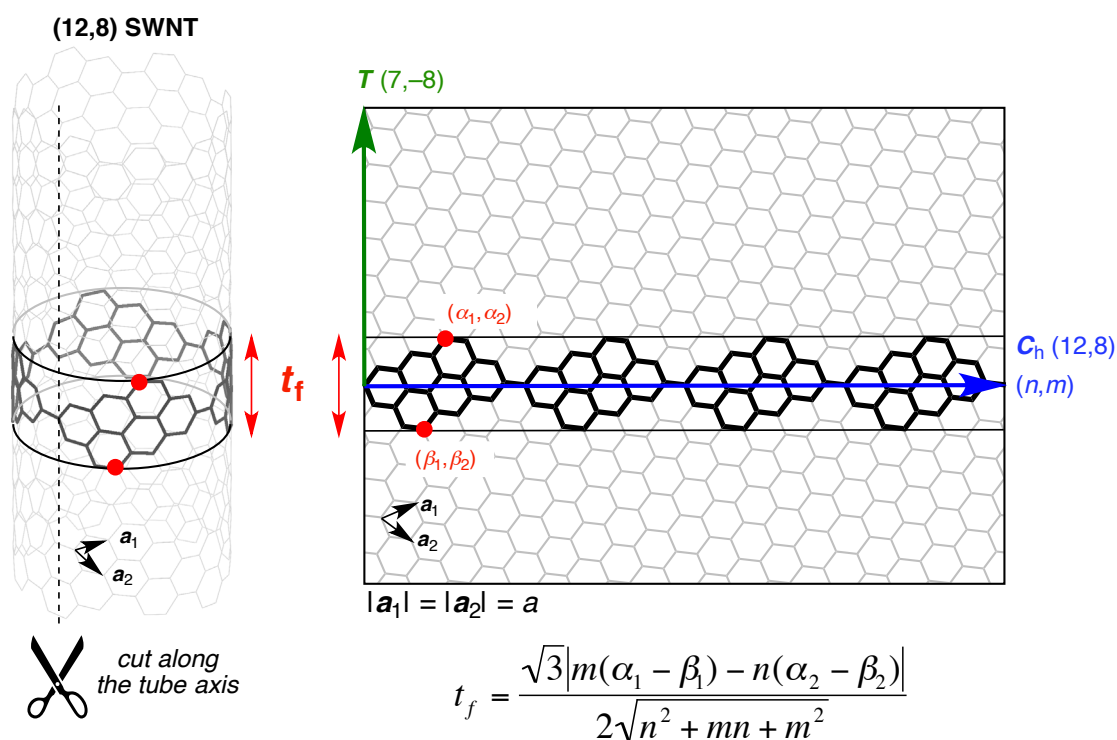


Figure 3. Length index t_f .

Chapter 4. A Finite Defective Graphene Molecule and Its Illusory Molecular Structure

第4章では、有限原子欠損グラフェン分子であるシクロビス[4]ヘリセンの合成と構造解析を行った。グラフェン表面に観測されている原子欠損部位 (Figure 4a) は、その物性に大きな影響を与えることが予測されている。しかしその構造は顕微鏡観察や理論計算から推測されているのみであり、実際の化学構造や挙動は明らかでない。そこで、分子性物質として取り扱える有限原子欠損グラフェン分子として、二つの[4]ヘリセンを二本の単結合で連結したシクロビス[4]ヘリセン (Figure 4c) を合成し、分子構造と動的挙動を解析した。各種スペクトル解析と理論計算により、(1) シクロビス[4]ヘリセンはやや歪んだキラルな π 平面からなる特徴的な構造をもつこと (Figure 4a)、(2) 室温中容易にヘリセン部位のエピメリ化が進行すること、(3) 溶液中において自己会合能を有すること、(4) 単結晶中では単一エナンチオマーからなる積層構造をなすことを見出した (Figure 4b)。また余談ではあるが、シクロビス[4]ヘリセンの構造が「Penroseの階段」のような錯視的構造と見なせることを示し、有機化学において重要な位置を占める平面構造式が時に予想外の錯覚を生むことを明らかにした。

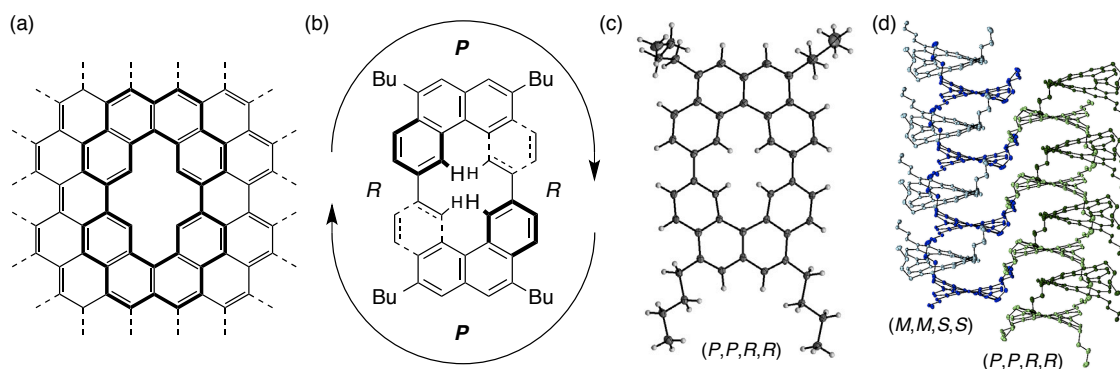


Figure 4. Cyclobis[4]helicene. (a) Proposed structure of di-vacancy of graphenes, (b) Structural formula of cyclobis[4]helicene. (c) Molecular structure of (P,P,R,R) -cyclobis[4]helicene. (d) Packing structure of cyclobis[4]helicene.

Chapter 5. Summary and Outlook

本博士研究は、芳香族化合物を環状に連結したシクロアリーレンを有限ナノカーボン分子として捉え、その構造化学研究を行ったものである。第 1 章においてはナノカーボンと有限ナノカーボン分子の現在までの展開を概説した。第 2 章では π 系を伸長した新たな有限長カーボンナノチューブ分子、[4]シクロ-2,8-アントラントレニレンの合成と構造解析について述べた。第 3 章では、これまでに有効な構造評価法の確立していなかった有限長カーボンナノチューブのための幾何学的指標を提案した。第 4 章では、有限二原子欠損グラフェン分子、シクロビス[4]ヘリセンの合成と構造解析について述べ、また構造解析の過程で見出した「Penrose の階段」のような錯視的分子構造について考察を加えた。

本博士論文に記したシクロアリーレン、[4]シクロ-2,8-アントラントレニレンとシクロビス[4]ヘリセンは有限ナノカーボン分子としてその構造化学的理解に有用な知見を与えたのみならず、今後はその特異な構造と物性を活用することにより機能性材料としての展開が期待できる。